FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG.

THÈSES
DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE STRASBOURG

ET SOUTENUES PUBLIQUEMENT

LE JEUDI 7 AOUT 1851,

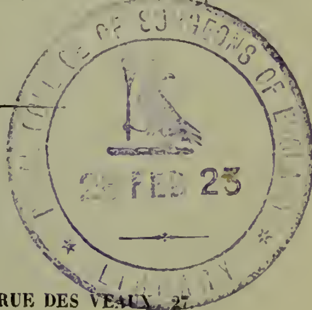
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES,

PAR

A. LOIR,

Pharmacien, ancien élève de l'École normale, licencié ès sciences mathématiques et physiques,
Professeur adjoint à l'École de pharmacie de Strasbourg, membre correspondant de la Société de pharmacie de Paris.





STRASBOURG,

DE L'IMPRIMERIE D'ÉDOUARD HUDER, RUE DES VEAUX, 27.

1851.

A MA MÈRE.

A. LOIR.

A

MONSIEUR L. PASTEUR,

Professeur à la Faculté des sciences de Strasbourg.

A. LOIR.

PRÉSIDENT DE LA THÈSE :

M. PASTEUR,

Professeur à la Faculté.

FACULTÉ DES SCIENCES.

M. Sarrus, doyen.

Chaires.	*Professeurs.*
Mathématiques pures,	MM. Sarrus.
Mathématiques appliquées,	Fink.
Physique.	Bertin.
Chimie,	Persoz. Pasteur, suppléant.
Zoologie et Physiologie animale,	Lereboullet.
Minéralogie et Géologie,	Daubrée.

STATUT UNIVERSITAIRE

du 9 Avril 1825.

Pour chaque Thèse le Doyen nomme un président parmi les professeurs devant qui elle sera soutenue. Ce président examine la Thèse en manuscrit; il la signe, et il est garant des principes et des opinions que la Thèse contient sous le rapport de la religion, de l'ordre public et des mœurs.

Vu par le Professeur chargé d'examiner la Thèse,
L. PASTEUR.

Vu :
Strasbourg, le 24 juillet 1851.
Le Recteur de l'Académie,
NOUSEILLES.



THÈSE DE CHIMIE.

Les notions théoriques et pratiques, auxquelles a conduit dans ces dernières années l'observation des phénomènes rotatoires, appellent l'attention de tous les chimistes. En m'occupant de ces études, je suis arrivé à quelques résultats nouveaux qui me paraissent dignes d'intérêt, et que je viens soumettre au jugement de la faculté.

J'ai été encouragé dans cette voie de recherches par M. Pasteur, qui a eu l'obligeance de mettre son laboratoire à ma disposition. C'est sous ses yeux et aidé de ses conseils que j'ai effectué ce travail. En lui dédiant cette thèse, je désire lui offrir un hommage sincère de ma vive reconnaissance. Je suis heureux aussi d'avoir apporté dans le travail que l'on va lire de nouveaux faits à l'appui de la loi qu'il a énoncée récemment sur l'existence simultanée de l'hémiédrie cristalline et de la propriété rotatoire moléculaire. J'espère lui montrer par là que j'ai compris l'importance des notions cristallographiques qu'il a bien voulu me donner.

2° Que pour les rayons simples, les rotations dans une même plaque sont réciproques aux carrés des longueurs d'ondulation correspondant à ces rayons.

3° Que la rotation, pour les plaques tirées de certaines aiguilles régulièrement cristallisées, s'opérait de gauche à droite; que, pour des plaques tirées d'autres aiguilles, la rotation s'opérait de droite à gauche, et que ces rotations de sens opposés étaient rigoureusement les mêmes pour la même épaisseur.

J'ajouterai immédiatement que sir John Herschell a fait plus tard la remarque fort curieuse que cette double déviation des lames de quartz est liée avec le sens d'inclinaison des facettes plagièdres.

4° Que l'arc de rotation pour un même rayon simple est proportionnel à l'épaisseur des plaques.

En 1815, M. Biot[1], poursuivant l'étude de ces phénomènes et cherchant à en faire varier les effets, eut l'idée de placer la lame de quartz dans des milieux très-réfringents, notamment l'essence de térébenthine. C'est alors qu'il fit cette découverte féconde et remarquable que l'essence de térébenthine déviait elle-même, et à gauche, le plan de polarisation des rayons lumineux. Bientôt après il reconnut que la loi des épaisseurs se vérifiait pour cette substance, et aussi que, pour une même épaisseur, les rotations des plans de polarisation sont très-approximativement réciproques aux carrés des longueurs d'ondulation. Il est important de noter ici que l'énergie de l'action rotatoire est de beaucoup plus faible dans l'essence de térébenthine que dans le quartz. M. Biot trouve, en effet, que sous une même épaisseur de 1^{mm}, le quartz dévie les rayons rouges simples de 18°,4 et l'essence de térébenthine de 0,27, le rapport de ces déviations est 1 : 68,55.

On pouvait prévoir dès lors que cette découverte serait suivie d'autres non moins utiles, et, en effet, M. Biot constata bientôt l'existence de la propriété rotatoire dans la solution alcoolique de camphre,

1. Mémoires de l'Institut pour 1817; Bulletin de la société philomatique, 1815.

l'essence de citron, la solution de sucre de cannes, et que les lois physiques du phénomène, énoncées précédemment pour le quartz, continuent de se vérifier sensiblement pour ces nouvelles substances.

En 1832, toujours seul à poursuivre l'étude de ces phénomènes remarquables, M. Biot[1] commença l'exposition des curieux phénomènes présentés par une autre substance également douée de l'action rotatoire, l'acide tartrique. Chose digne d'intérêt, la plupart des lois physiques offertes par le quartz et les autres corps actifs cessent d'avoir lieu pour cet acide. Voici le résumé rapide des singulières propriétés que nous offre cette substance :

1° Elle ne suit plus, même approximativement, pour les rotations des couleurs simples, la loi du rapport inverse du carré des longueurs d'ondulation.

2° Le pouvoir *rotatoire moléculaire* varie avec la température; et, pour la même température, avec la proportion d'eau.

3° L'acide tartrique, en combinaison avec les bases, donne des sels qui, dissous, agissent sur la lumière polarisée; mais sa spécialité d'action se perd ; ces dissolutions suivent les lois communes à tous les autres corps doués du pouvoir rotatoire.

4° L'acide borique ajouté à la solution d'acide tartrique augmente son pouvoir rotatoire et change sa spécialité d'action.

Durant plus de vingt années, comme je le rappelais tout à l'heure, M. Biot s'est occupé seul de l'action des substances sur la lumière polarisée. MM. Soubeiran et Bouchardat[2], soit seuls, soit en collaboration avec M. Biot, ont augmenté de beaucoup le nombre des substances qui possèdent le pouvoir rotatoire.

En 1848, ces études prirent une direction toute nouvelle entre les

1. Mémoires de l'Académie des sciences, pour 1832.

2. Annuaire de thérapeutique, 1842-1845. — Annales de physique et chimie, 1843. — Comptes rendus, 1841, 1844, 1845. — Journal de pharmacie, t. 2, t. 4, t. 26, etc.

mains de M. Pasteur[1]. Je vais essayer de résumer les résultats nombreux et importants auxquels il est arrivé.

Tout le monde connaît cette loi remarquable de la cristallographie exposée pour la première fois par Haüy, sous le nom de *loi de symétrie*, qui consiste en ce que, *dans un cristal les parties identiques sont toutes modifiées en même temps et de la même manière.* Déjà depuis longtemps on avait remarqué que dans certains cas, cette loi était en défaut, comme par exemple, dans la tourmaline, la boracite, la pyrite jaune..., Alors la moitié seulement des parties identiques sont modifiées en même temps et de la même manière. Les minéralogistes allemands ont introduit dans la science l'exprcssion *hémiédrie* pour désigner ce fait de violation à la loi de symétrie. Dans un savant mémoire[2], M. Delafosse avait montré que l'hémiédrie devait être considérce comme un phénomène intimement lié avec la structure du cristal, et que c'est à une disposition spéciale des molécules que ce phénomènc devait être attribué. Il insista également sur la nécessité de rendre comptc des propriétés physiques, particulières aux substances hémiédriques, telles que la pyroélectricité polaire, par l'hcmiédrie; loin de donner pour cause à l'hémiédrie la pyroélectricité polaire, comme on l'avait fait jusqu'alors. Ce n'était que renvoyer la difficulté, comme il le dit lui-même, du minéralogiste au physicien.

Élève de M. Delafosse à l'école normale, et imbu des idées de ce savant professeur, M. Pasteur, en étudiant les formes cristallines de l'acide tartrique et des tartrates, trouva qu'clles étaient toutes hémiédriques, et que même par rapport à certaines faces principales qui se retrouvent dans tous les tartrates, quelle que soit leur composition chimique, les facettes hcmiédriques avaient la même orientation. Dès lors, il pensa qu'il pouvait y avoir une relation entre l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire, ce qu'il reconnut bientôt par la découverte remar-

1. Annales de physique et chimie. — Comptes-rendus, t. 29, 31.
2. Mémoire des savants étrangers, 1850.

quable de la constitution binaire de l'acide racémique. Ce singulier acide, dont l'isomérie avec l'acide tartrique était restée inexpliquée jusqu'alors, se présenta comme la réunion de deux acides identiques par toutes leurs propriétés physiques et chimiques, mais dont les formes cristallines, quoique géométriquement les mêmes, ne peuvent être superposées l'une à l'autre. Ces formes se ressemblent comme l'image et la réalité qui la produit, comme se ressemblent la main droite ct la main gauche. De plus, tous les sels de ces deux acides ont des formes correspondantes où l'on retrouve la même relation. Enfin, et c'est là ce qui constate d'une manière indubitable la relation de l'hémiédrie et du phénomène rotatoire, les tartrates droits dévient à droite, les tartrates gauches dévient à gauche et exactement de la même quantité en valeur absolue, le plan de polarisation des rayons lumineux.

Dans des recherches ultérieures, M. Pasteur a montré qu'il fallait distinguer deux espèces d'hémiédrie, l'hémiédrie qu'il apppelle *non-superposable*, et l'hémiédrie *superposable;* et que toujours c'est à l'hémiédrie non superposable que correspondait le phénomène rotatoire.

Si aux faits théoriques, que nous venons de citer, on ajoute leurs applications pratiques, les moyens de doser le sucre de cannes contenu dans les substances sacchariféres, la facilité de suivre les progrès de la maladie des diabètes, de juger de la pureté d'un lait.... on comprendra l'importance de ces questions.

Je désire que les résultats que je vais exposer, me fassent mériter de la faculté l'encouragement à suivre cette direction de recherches.



Composés dérivés du camphre.

En exposant, précédemment, les exceptions aux lois ordinaires du phénomène rotatoire, présentées par l'acide tartrique, j'ai dit que le pouvoir rotatoire augmentait très-sensiblement avec la proportion d'eau, ou ce qui revient au même, le pouvoir de l'acide tartrique déterminé avec des dissolutions concentrées, est plus faible que celui que l'on obtient avec des solutions plus étendues. On peut même, ainsi que la montré M. Biot, annuler ce pouvoir rotatoire et le faire passer à gauche en prenant pour dissolvant l'acide sulfurique qui, par son affinité pour l'eau, réduit la proportion de ce liquide.

Si l'eau, comme dissolvant de l'acide tartrique, a une inflence si considérable, il serait curieux de rechercher quelle peut être l'influence de l'eau qui, dans cet acide, joue le rôle de base. Mais l'acide tartrique anhydre est insoluble dans l'eau et l'alcool. J'ai pensé que cette recherche de l'influence de l'eau basique sur le pouvoir d'un acide pourrait être effectuée à l'aide de l'acide camphorique anhydre, dont la propriété rotatoire n'a pas été déterminée jusqu'à présent. Avant de rechercher l'action de l'acide camphorique sur la lumière polarisée, j'exposerai certains résultats auxquels je suis arrivé sur l'huile de camphre.

Camphre. La propriété rotatoire du camphre à été découverte par M. Biot, comme je l'ai dit tout à l'heure, ce corps dévie à droite le plan de polarisation quand il est dissous dans l'alcool. Son pouvoir déterminé par M. Biot $[\alpha]_v = 55°,7$. Le camphre dont je me suis servi m'a donné exactement le même résultat ainsi que le prouve l'expérience suivante :

$\varepsilon = 0,0524$	Alcool à 88° à 20°
$e = 0,9476$	
$l = 500^{mm}$	
$t = 21,8$	$[\alpha]_j = 46°,56$

$$\delta = 0{,}846$$
$$\alpha_j = 10^{\circ}{,}32$$

L'appareil de M. Biot et l'appareil à compensateur de M. Soleil m'ont donné le même résultat. Soit ε la proportion pondérable de substance active contenue dans l'unité de poids de la solution ; e la proportion de substance liquide inactive ; δ la densité rapportée à celle de l'eau à $4^{\circ}{,}1$; t la température ; l la longueur du tube d'observation; α_j l'angle de déviation correspondant à l'apparition de la teinte de passage: Le quotient $\frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}$ exprime dans ces conditions le pouvoir rotatoire moléculaire, correspondant aux rayons jaunes moyens. Le quotient $\frac{\alpha_\rho}{l\varepsilon\delta}$ exprime le pouvoir moléculaire appelé spécifique par M. Biot, α_ρ étant la déviation correspondante aux rayons rouges. Il résulte des mesures prises par M. Biot que dans le cas où la substance disperse les plans de polarisation suivant la même loi que le quartz, on a :

$$\frac{\alpha_\rho}{l\varepsilon\delta} = \frac{23}{30}\,\frac{\alpha_j}{l\varepsilon\delta} \text{ ou } 35{,}7 = \frac{23}{30}\,46{,}56.$$

Pour abréger, je désignerai dorénavant les quotients précédents par $[\alpha]_j$ et $[\alpha]_\rho$.

Huile de camphre. On sait que le camphre se dissout dans l'acide azotique, et que la solution par le repos donne lieu à deux couches, dont l'une est huileuse et surnage ; c'est une combinaison de camphre et d'acide nitrique, dont les proportions peuvent être variables suivant la quantité de camphre employé et l'état de concentration de l'acide. Ce corps est coloré ordinairement en jaune et ne se prête pas commodément à la mesure des déviations ; mais si l'on fait servir à une nouvelle dissolution de camphre la liqueur acide que surnageait l'huile, et dont la concentration a diminué, on obtient de nouveau deux couches, mais cette fois la couche huileuse peut être incolore.

L'huile de camphre étant miscible à l'alcool en toutes proportions, il est toujours facile d'étendre de ce liquide une huile de camphre colorée, pour qu'il soit possible d'observer sa déviation. Cela posé, j'ai ajouté à $40^{gr.},280$ d'une huile renfermant environ 17,5 p.% d'acide azotique anhydre, $44^{gr.},805$ d'alcool à 90^{oc} à 8°; le mélange s'est effectué tout de suite par l'agitation. Cette liqueur, un peu colorée en jaune, observée sous une épaisseur de 500^{mm} dans l'appareil de M. Biot, donne à l'œil nu comme moyenne 67°,35, déviation correspondant à l'apparition de la teinte de passage; avec le verre rouge une moyenne de 46°,5 correspondant à l'extinction du faisceau extraordinaire. Si on établit la proportion ci-dessus, on a :

$$\frac{\alpha_j}{\alpha_r} = \frac{67{,}35}{46{,}5} = \frac{30.}{x} \quad \text{d'où } x = 20{,}7.$$

Il résulte de là et d'autres expériences analogues que cette substance ne disperse pas les plans de polarisation comme le quartz. Si l'on observe la solution précédente dans un appareil à compensateur de M. Soleil, disposé pour recevoir des tubes de 500^{mm}, on trouve qu'il est impossible d'établir rigoureusement l'identité des teintes, ce à quoi l'on devait s'attendre, puisque la substance ne disperse pas comme le quartz. Ce qu'il est important de noter ici, c'est l'erreur considérable que l'on ferait en déterminant le pouvoir rotatoire à l'aide de l'appareil de M. Soleil, en établissant d'une manière aussi rapprochée que possible l'identité des teintes des deux demi disques. Ainsi une solution renfermant 46,118 d'huile
52,145 d'alcool à 95°
donne à l'appareil de M. Biot une déviation exacte de 69 pour la teinte de passage et une déviation de 79 à l'appareil de M. Soleil. Je reviendrai plus loin sur cette cause d'erreur, qui ne permet pas de substituer jamais complétement, à mon avis, l'un des appareils à l'autre.

L'huile de camphre conserve sensiblement le même pouvoir rotatoire, quelle que soit la proportion d'alcool qui y est mélangée.

Acide camphorique hydraté. Chacun peut apprécier toute l'importance qu'il y a à suivre le pouvoir rotatoire d'une substance dans les composés auxquels elle peut donner lieu sous l'action des divers réactifs; tant que la propriété rotatoire se conserve, on peut être assuré que le groupe moléculaire primitif n'a pas été complétement altéré. Car jamais par les procédés artificiels des laboratoires, on n'a obtenu de substances actives sur la lumière polarisée, à moins toutefois de partir de corps qui eux-mêmes jouissaient de la faculté rotatoire. Il résulte de là, que toutes les fois que l'action rotatoire existe dans un composé artificiel, cette action ne peut provenir que d'une dissymétrie existante primitivement au sein du groupe qui a donné naissance à ce composé artificiel.

M. Bouchardat a fait connaître[1] récemment l'existence du pouvoir rotatoire dans l'acide camphorique hydraté que l'on obtient en oxidant le camphre par l'acide nitrique. J'ai déjà fait remarquer l'importance qu'il y aurait à rcconnaître la même propriété dans l'acide camphorique anhydre, afin de pouvoir comparer l'action sur la lumière polarisée des deux acides camphoriques hydraté et anhydre, et d'établir par suite quel rôle peut jouer dans les phénomènes optiques l'eau de constitution des acides. Je désirais aussi déterminer les formes cristallines encore inconnues de ces acides et y rechercher l'existence de l'hémiédrie.

J'ai commencé par étudier avec soin le pouvoir rotatoire de l'acide hydraté et de quelques-unes de ses combinaisons.

Pouvoir rotatoire de l'acide camphorique hydraté. — L'acide camphorique, sur lequel j'ai opéré, a été préparé par la méthode ordinaire, au moyen du camphre mis en ébullition pendant très longtemps avec l'acide nitrique; on sait que les cristaux d'acide camphorique, qui prennent naissance par refroidissement de la solution nitrique, renferment toujours une certaine quantité de camphre, facilement accusé

1. Annuaire de thérapeutique, 1849.

par l'odeur d'une solution aqueuse bouillante de ce produit. J'ai suivi le procédé recommandé, en général, pour la purification de l'acide camphorique brut. On le transforme en camphorate de soude, ensuite on précipite la solution sodique filtrée par l'acide nitrique, et en effectuant ce traitement à deux ou trois reprises, on obtient de l'acide camphorique pur humecté d'acide nitrique dont on le débarrasse facilement par cristallisation.

L'analyse suivante montre que l'acide dont je me suis servi était tout à fait pur.

Poids d'acide employé	0,2115	A. carbon. obtenu 0,465. Eau 0,159
	trouvé	calc. d'après le formule $C^{20}H^{16}O^{8}$
Carbone pour 100	60,04	60
Hydrogène	8,3	8.

L'acide camphorique est très-peu soluble dans l'eau [1/300 à 20°]. Une dissolution saturée à la température ordinaire ne donne qu'une déviation extrêmement faible, je me suis assuré qu'une mesure exacte du pouvoir rotatoire en solution aqueuse était tout à fait impossible, les causes d'erreur de l'observation étant presque de l'ordre de la déviation; mais il est impossible de douter du sens de la déviation, qui s'exerce vers la droite, lorsque l'on opère toutefois avec la double plaque de M. Soleil.

L'acide camphorique au contraire est très-soluble dans l'alcool absolu et dans l'alcool étendu d'eau. Voici un tableau qui donne le pouvoir rotatoire de cet acide en solution dans les alcools de diverses concentrations.

	Alcool à 30° à 20°,4.	Alcool à 47° à 20,8.	Alcool à 88° à 12°	Alcool absolu.
Proportion pondérable d'acide camphorique.	ε = 0,0378	0,0474	0,092	0,0957
Proportion d'alcool.	e = 0,9627	0,9526	0,908	0,9043
Densite	δ = 0,9664	0,9368	0,838	0,8124
Température	t = 26,5	21	11°	
Longueur du tube d'observation.	l = 500	500	500	220
Déviation de la teinte du passage.	α_j = 9,48	11,70	20,40	9,12
Pouvoir rotatoire pour 100mm. .	$[\alpha_j]$ = 52,50	52,95	52,92	52,08

La moyenne de ces expériences est 52°,60.

Les résultats qui précèdent montrent que le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique est très-sensiblement le même, que l'alcool soit pur ou étendu d'eau, et on peut conclure dès lors que très-probablement le pouvoir rotatoire déterminé avec la solution aqueuse conduirait au même résultat.

M. Bouchardat a obtenu 38°,875 pour le pouvoir rotatoire correspondant aux rayons rouges de l'acide camphorique hydraté dissous dans l'alcool; en multipliant par $\frac{30}{23}$, on obtient 50,7, nombre un peu inférieur à celui que j'ai obtenu; mais M. Bouchardat faisant observer lui-même qu'il n'a fait qu'une seule expérience, on doit accorder plus de confiance au résultat que je viens de donner.

Acide camphorique dans l'acide acétique. — L'acide camphorique se dissout dans l'acide acétique concentré en élevant un peu la température. J'ai observé une dissolution composée comme il suit :

Proportion pondérable d'acide camphorique .	ε =	0,0329
Proportion d'acide acétique	e =	0,9671
Densité de la liqueur	δ =	1,044
Température de l'observation	t =	14°,8
Longueur du tube	l =	500

Déviation de la teinte de passage	α_j	= 9,12
Pouvoir rotatoire pour 100mm	$[\alpha]_j$	= 53,02

On voit que le pouvoir rotatoire dans l'acide acétique est sensiblement le même que dans l'alcool.

Acide camphorique en dissolution dans la soude. — Cet acide se dissout très-facilement à froid dans la soude caustique; j'ai obtenu

Proportion pondérable de l'ac. camphorique.	= 0,105
Proportion de liqueur sodique	= 0,895
Densité de la liqueur	= 1,077
Température de l'observation.	= 12°
Longueur du tube	= 500m
Déviation de la teinte de passage.	= 13,9
Pouvoir rotatoire pour 100mm	= 24°,5

Le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique diminue dans une solution sodique, ce que M. Bouchardat avait déjà vu.

Sesquicamphorate d'ammoniaque. — En suivant le procédé indiqué par M. Malagutti [1], pour préparer ce corps, c'est-à-dire en projetant des cristaux de bicarbonate d'ammoniaque dans la dissolution bouillante d'acide camphorique, j'ai obtenu un sel en petits prismes blancs à réaction acide; c'est un sesquicamphorate d'ammoniaque, à six équivalents d'eau.

J'en ai formé une solution dont voici les éléments:

Proportion pondérable de ce sel . . .	ε	= 0,0421
Proportion d'eau	e	= 0,9579
Densité de la liqueur.	δ	= 1,0061
Température de l'observation	t	= 24,5
Longueur du tube	l	= 500
Déviation de la teinte de passage . . .	α_j	= 4,32
Pouvoir moléculaire pour 100mm . . .	$[\alpha]_j$	= 20,4

1. Annales de physique et de chimie, t. 64.

Acide camphovinique et éther camphorique. M. Malagutti, dans le mémoire que j'ai cité tout à l'heure, démontre que la matière visqueuse obtenue immédiatement par l'éthérification de l'acide camphorique ordinaire, est un acide vinique, qui par la chaleur se décompose en éther camphorique et en acide camphorique anhydre. J'ai suivi exactement le procédé qu'il indique, consistant à chauffer dans une cornue un mélange de 10 parties d'acide camphorique, 20 d'alcool anhydre et 5 parties d'acide sulfurique. Après une cohobation, on verse de l'eau en excès sur le résidu froid de la cornue ; il se forme alors un dépôt huileux, disparaissant par l'action de la potasse, et d'où on peut le précipiter par l'acide chlorhydrique. Cette substance étant lavée, puis concentrée dans le vide, j'ai obtenu au bout de quinze jours un liquide visqueux, un peu jaunâtre, transparent, possédant une odeur désagréable rappelant l'odeur de l'essence d'anis. La solution de ce corps dans l'alcool exerce une action sur la lumière polarisée. En effet :

Proportion pondérable d'acide camphovinique.	ε	$= 0,225$
Proportion d'alcool à 96°	e	$= 0,775$
Densité	δ	$= 0,855$
Température	t	$= 16°,5$
Longueur du tube	l	$= 500$
Déviation de la teinte de passage	α_j	$= 50,8$
Pouvoir rotatoire moléculaire	$[\alpha]_j$	$= 42,4$

J'ai vu dans plusieurs de ces observations, que l'identité de teinte des deux demi disques dans l'appareil de M. Soleil n'était pas obtenu exactement; il en est de même de la solution alcoolique d'éther camphorique.

Cet éther, préparé comme je le citais tout à l'heure par la distillation sèche de l'acide camphovinique, est mélangé dans le produit distillé, d'aspect butyreux, avec l'acide camphorique anhydre, dont on le sépare par l'alcool. La solution alcoolique de ce corps le laisse

précipiter par l'addition d'eau. Desseché sur l'acide sulfurique, il devient transparent et à peine coloré en jaune. J'ai formé une solution dont voici les éléments.

Proportion pondérable d'éther camphorique .	$\varepsilon = 0{,}0613$
Proportion d'alcool	$e = 0{,}9387$
Densité du mélange	$\delta = 0{,}814$
Température	$t = 22°$
Longueur du tube d'observation	$l = 500$
Déviation de la teinte du passage	$\alpha_j = 5°{,}08$
Pouvoir rotatoire moléculaire	$[\alpha] = 20°{,}4$

M. Biot a montré déjà que l'acide vinique de l'acide tartrique agissait sur la lumière polarisée.

Forme cristalline de l'acide camphorique hydraté.

L'acide camphorique hydraté se dépose d'une solution aqueuse, saturée à chaud, en petits cristaux généralement mal formés, friables, et dont il est difficile de déterminer la forme cristalline. Cependant, j'ai pu reconnaître sur plusieurs cristaux la forme qu'ils affectent. Lorsque cet acide se dépose d'une solution éthérée, il est facile d'obtenir, par une évaporation lente et en très-peu de temps, de très-beaux cristaux, volumineux et souvent fort nets. Ces cristaux appartiennent au système du prisme oblique à base rhombe ou rectangle. Les formes de ces cristaux sont représentées fig. (3) (3 *bis*). Voici les angles :

$$m : p = m : p' = 127° — 5'$$
$$m : g = 90°$$
$$h : g = 137° — 24'$$
$$m : a = m : b = 106° — 21$$
$$b : g = 121° — 10'$$
$$a : g = 59° — 9'$$
$$a : b = 116' — 30'.$$

m est la base, *p* et *p′* les pans. Il existe trois clivages très-faciles et très-nets parallèlement aux faces *p*, *p′* et *g*. Une cristallisation a offert la forme représentée par la figure (3), chaque cristal portait les faces *h* qui n'avaient pas leurs correspondantes à gauche du prisme. Les facettes *h* sont donc hémiédriques, et l'hémiédrie appartient à cette espèce d'hémiédrie qui a été désignée par M. Pasteur sous le nom d'*hémiédrie non superposable*.

Il arrive souvent que les cristaux ont une forme toute différente, et il serait très-difficile de reconnaître celle que nous venons d'étudier, si l'on n'était guidé par la position des clivages. En effet, dans ces nouveaux cristaux les faces *p*, *p′* disparaissent complétement, et les angles solides *o*, *o′* portent des facettes de modification très-développée qui figurent les pans d'un prisme oblique, dont *m* serait encore la base et *g* une face de modification. Les cristaux ont la forme fig. (3 *bis*), où les mêmes lettres désignent les mêmes faces que dans la figure (3). J'ai indiqué sur la figure (3 *bis*) les faces *p* et *p′* parallèlement auxquelles existent deux clivages faciles, bien que, je le répète, ces faces ne se voient que rarement, mais sont toujours faciles à produire par le clivage.

Pouvoir rotatoire de l'acide camphorique anhydre. — On n'a pas jusqu'ici recherché le pouvoir rotatoire dans l'acide camphorique anhydre ; j'ai déjà parlé de l'intérêt qu'il y aurait à étudier cet acide à ce point de vue. On pourrait dire, il est vrai, que l'existence de la propriété rotatoire dans ce corps ne peut être mise en doute, puisqu'il a été constaté que cet acide peut se transformer sous diverses influences en acide hydraté ; mais j'avais connaissance de résultats obtenus par M. Pasteur et qui seront prochainement publiés, desquels il résulte que des substances peuvent être chimiquement identiques, et ne différer que par l'absence ou l'existence de la propriété rotatoire moléculaire ; il aurait pu très-bien arriver par conséquent que l'acide camphorique anhydre n'eût pas d'action sur la lumière polarisée, et dès lors l'acide hydraté auquel il donne naissance n'aurait été qu'un isomère de l'acide camphorique hydraté ordinaire dont je viens de parler.

En réalité, l'acide camphorique anhydre dévie le plan de polarisation, et l'acide hydraté que l'on peut en retirer est bien sous tous les rapports complétement identique avec l'acide hydraté que j'ai étudié précédemment.

Préparation. — Le mode de préparation de l'acide camphorique anhydre est fort simple ; l'acide hydraté étant chauffé dans une cornue, entre en fusion et se dédouble à une température voisine de 260°, en eau et en acide anhydre avec un résidu très-faible de charbon. L'acide qui se sublime sur les parois de la cornue se dépose par refroidissement d'une solution alcoolique bouillante en longues aiguilles d'une pureté parfaite.

Pouvoir rotatoire. L'acide camphorique anhydre dévie le plan de polarisation, mais d'une quantité très-faible ; je n'ai pu constater son action sur la lumière polarisée en employant les dissolvants ordinaires, qui, il est vrai, n'en prennent qu'une proportion très-minime. Mais heureusement j'ai trouvé que cet acide est très-soluble dans le chloroforme, et c'est ainsi que j'ai pu constater son action rotatoire, qui est très-faible comme le prouve l'expérience suivante. La proportion de substance active était un peu supérieure à $\frac{1}{5}$ du poids total de la liqueur. La déviation a été 2°,2. Cette déviation à droite est si faible que je ne puis en donner une mesure exacte, et il a fallu toute la sensibilité de la double plaque de M. Soleil pour être assuré de son existence. Une solution alcoolique d'acide hydraté contenant $\frac{1}{5}$ d'acide donnerait une déviation pour la teinte de passage de plus de 40°. On voit par là que le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique hydraté est considérablement altéré par la soustraction de l'eau qui, dans cet acide, joue le rôle de base.

Ainsi que je le disais tout à l'heure, M. Malagutti a déjà constaté que l'acide camphorique anhydre mis en ébullition avec l'eau ou chauffé en présence des bases, se transformait en acide hydraté. Il

était intéressant de montrer que l'acide ainsi obtenu avait récouvré intégralement sa propriété rotatoire. Les expériences suivantes ne laissent pas de doute à cet égard : 1° Ayant fait bouillir pendant quelques heures de l'acide camphorique anhydre avec de l'eau, je l'ai vu entrer peu à peu en solution, et en évaporant à siccité la liqueur, j'ai obtenu une masse cristalline qui a donné le pouvoir rotatoire suivant :

Proportion de cette subsance . . .	ε	=	0,06705
Proportion d'alcool à 95	e	=	0,93295
Densité de la solution	δ	=	0,843
Température	t	=	12°,8
Longueur du tube	l	=	500
Déviation de la teinte de passage .	α	=	15°
Pouvoir rotatoire pour 100m . . .	$[\alpha]_j$	=	53°,

C'est très-sensiblement le nombre déjà obtenu pour le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique hydraté.

2° J'ai pris 8gr945 d'acide camphorique anhydre, quantité correspondante à 9gr83 d'acide hydraté, employé dans l'expérience de la page 14, et j'ai ajouté 82,95 de liqueur sodique. La dissolution faite à chaud a donné, après refroidissement, une déviation de 13°,9, c'est-à-dire le même résultat qu'avait fourni l'acide hydraté dans l'expérience page 14.

Forme cristalline. L'acide camphorique anhydre est soluble dans l'alcool bouillant, mais il s'en dépose par refroidissement en aiguilles prismatiques plus ou moins longues, dont il est extrêmement difficile de reconnaître la forme cristalline ; mais ainsi que je l'ai dit précédemment, j'ai trouvé que cet acide est très-soluble même à froid dans le chloroforme. La solution chloroformique abandonnée à une évaporation spontanée très-lente, fournit de gros cristaux, dont la forme (fig. 4) est facile à déterminer. C'est un prisme à base rectangle avec un biseau *m,m'* aux extrémités ; on rencontre souvent sur certains

cristaux un biseau $n\,n'$. Les arêtes verticales sont modifiées par deux ordres de facettes.

$$m : m' = 119^\circ - 38'$$
$$m : a = 119^\circ - 4'$$
$$a : b = 160^\circ - 12'$$
$$c : b = 149^\circ - 54$$
$$n : n' = 127 - 24$$
$$m : n = 140 - 46$$

Je n'ai pu rencontrer jusqu'à présent des facette hémiédriques.

Acide camphoramique. — En faisant passer un courant d'ammoniaque à l'état de gaz sec dans une dissolution d'acide camphorique anhydre dans le chloroforme, il se dépose des gouttelettes huileuses qui bientôt sont remplacées par une substance cristalline, le camphoramate d'ammoniaque. Alors souvent le liquide se prend en masse. Il faut, en mettant une assez grande quantité de chloroforme et en agitant, empêcher cette solidification de se produire, car une portion d'acide anhydre peut ne pas être attaquée et altérer la pureté de ce sel. Une dissolution de ce sel dans l'eau, en proportion pondérable $\varepsilon = 0{,}0866$, a donné une déviation de 12°, 24, correspondant à la teinte de passage dans un tube de 500^{mm}. L'analyse élémentaire de ce corps m'a montré qu'il contenait environ $\frac{1}{9}$ d'acide camphorique libre. Or, supposant ce poids d'acide en dissolution dans un poids d'alcool égal à celui du liquide employé, la déviation calculée serait très-petite (1°,8 par rapport à celle qui a été observée. De là il résulte que le camphoramate d'ammoniaque agit sur la lumière polarisée. Du reste, si on traite, comme l'indique M. Laurent[1], une solution étendue et chaude de ce sel par l'acide chlorhydrique, on obtient par l'évaporation l'acide camphoramique en masse cristalline qui, reprise par l'alcool faible, donne l'acide à l'état cristallisé. J'ai pris cet acide, dont j'avais reconnu

1. Revue scientifique et industrielle, t. 7, 1845.

la pureté par une analyse élémentaire, pour former la solution suivante :

Proportion d'acide camphoramique . .	ε =	0,0535
Proportion d'alcool	e =	0,9465
Densité à 24°	δ =	0,854
Longueur du tube	l =	500
Déviation de la teinte de passage	α_j =	6
Pouvoir rotatoire	$[\alpha]_j$ =	26,26

On voit que ce corps agit sur la lumière polarisée...

Ainsi la propriété rotatoire se trouve dans ces divers dérivés du camphre ; le groupe moléculaire primitif n'y a donc pas été complétement altéré.

Acide quinique. $C^{14} H^{11} O^{11}, HO$.

On admet généralement que dans les écorces de quinquinas, la quinine existe combinée avec un acide particulier, auquel on a donné le nom d'acide quinique. La quinine jouissant comme les autres alcaloïdes naturels de la propriété optique rotatoire, il y avait de l'intérêt à rechercher, si cette même propriété n'appartenait pas également à l'acide quinique. Il était d'autant plus utile de constater cette propriété dans ce corps que jusqu'à présent le nombre des acides organiques doués de l'action sur la lumière polarisée est extrêmement restreint.

J'ai trouvé, en effet, que l'acide quinique avait une action énergique sur la lumière polarisée, et qu'il présentait les lois ordinaires à ce genre de phénomènes.

L'acide sur lequel j'ai opéré, provenait de la fabrique de M. Merck, de Darmstadt, bien connu des chimistes par le soin qu'il apporte dans la préparation des alcaloïdes végétaux. J'ai pu constater facilement les caractères qui ont été indiqués par les divers chimistes qui se sont occupés de l'étude de cet acide. Cependant j'ai cru devoir soumettre

l'échantillon, bien cristallisé, dont je disposais, à une analyse élémentaire dont voici le résultat :

Poids de l'a. 0,357	A. carbonique	0,569	Carb. p. %	43,44	Calcul 43,75
	Eau	0,203	Hydrogène	6,33	6,25

Forme cristalline. — Lorsqu'on abandonne à elle-même une solution concentrée d'acide quinique, elle fournit avec le temps une solution gommeuse épaisse, qui se prend peu à peu en masse cristalline. Les cristaux qui se forment ainsi sont en général mal déterminés, et il est difficile d'en mesurer les angles avec exactitude; mais j'ai observé que la solution alcoolique de cet acide soumise à une évaporation lente donne rapidement des cristaux très-nets dont la forme est facile à déterminer et qui se prêtent bien aux mesures goniométriques.

La forme cristalline de l'acide quinique ainsi obtenu est représentée fig. (5), elle appartient au système du prisme droit à base rhombe.

$$P : M = P : N = 90°.$$
$$P : a = P : b = 114° — 46'$$
$$N : \alpha = N : B = 155° — 18.$$
$$\alpha : B = 49° — 30'$$
$$a : c = 49° — 30'$$
$$M : N = 127° — 34'.$$

Les arètes des bases portent des modifications qui conduisent à un octaèdre. Mais on voit nettement, et c'est là le fait le plus important à noter dans l'étude de cette forme, que quatre facettes en croix aux deux extrémités et toujours orientées de la même manière par rapport aux faces des pans se développent plus que les autres et conduisent par leur prolongement à un télrèdre irrégulier. La forme cristalline de l'acide quinique est donc hémiédrique. Je dois ajouter qu'en général deux des faces tétraèdriques dont je viens de parler se développent beaucoup plus à une extrémité qu'à l'autre, particularité qui plus tard peut être pourra recevoir son explication.

Nous voyons ici un exemple nouveau de cette relation signalée pour la première fois, par M. Pasteur, entre l'hémiédrie cristalline et le phénomène de la polorisation rotatoire moléculaire.

Je me suis assuré que l'acide quinique cristallisé dans l'alcool avait la même composition que l'acide quinique cristallisé dans la solution aqueuse; c'est ce que prouve l'analyse suivante:

A. quinique 0,290. A. carbonique 0,463. Carbon. p. °/₀ 43,55.
Eau. . . . . . . 0,163. Hydrogène. . 6,31.

Pouvoir rotatoire de l'acide dissous dans l'eau. — L'acide quinique en solution aqueuse ou alcoolique et les quinates dévient à gauche le plan de polarisation; il en est de même de l'acide quinique en dissolution dans les acides minéraux. Voici le résultat de trois expériences qui donnent le pouvoir de l'acide quinique en dissolution dans l'eau.

Proportion pondérable d'acide quinique . .	ε = 0,05412	0,0878	0,08564
Proportion d'eau.	e = 0,94588	0,9122	0,91436
Densité rapportée à celle de l'eau à 4°. . .	δ = 1,0216	1,0349	1,0306
Température	t = 3°,1	12	25°
Longueur du tube d'observation	l = 500	500	500
Déviation corresp. à la teinte de passage. .	α_j = 13,44	21,84	21°,02
Pouvoir moléculaire	$[\alpha]_j$ = 48°,80	48,06	48°,01

Le pouvoir moléculaire moyen est 48,29 correspondant à la teinte de passage.

Il était important de rechercher si l'acide quinique offrirait les lois ordinaires que présente la généralité des substances douées d'une action sur la lumière polarisée, d'autant plus que l'acide tartrique, qui pendant longtemps a été le seul acide organique doué de la propriété rotatoire, fait exception à ces lois.

L'expérience montre :

1° Que l'acide quinique disperse les plans de polarisation, comme

le quartz, le sucre, etc. Du moins j'ai constaté qu'il était facile, d'une part, d'établir l'identité des teintes des deux demi disques dans l'appareil à compensateur de M. Soleil pour une solution aqueuse d'acide quinique, et, d'autre part, que la déviation correspondante à la teinte de passage 21,84 multiplié par $\frac{23}{30}$ donnait exactement le même nombre 16,80 que fournit l'appareil de M. Biot, pour la même solution, quand on opère avec le verre rouge.

2° Que le pouvoir rotatoire ne varie pas avec la température; ce que j'ai constaté en observant une solution aqueuse de cet acide dans un tube métallique à double enveloppe, et chauffé par de l'eau dont la température a varié depuis 10° jusqu'à 50°.

3° Que son pouvoir rotatoire n'est pas influencé par la présence de l'acide borique.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool. — L'acide quinique se dissout facilement dans l'alcool dont on élève un peu la température.

J'ai observé une solution composée comme il suit :

Proportion pondérable d'acide quinique .	ε	= 0,037915
Proportion d'alcool à 90° à 10°,4	e	= 0,962085
Densité	δ	= 0,842
Température	t	= 22°
Longueur du tube	l	= 500
Déviation de la teinte de passage	α_j	= 6,96
Pouvoir rotatoire pour 100mm	$[\alpha]_j$	= 43,73.

Ce pouvoir étant sensiblement différent de celui obtenu pour une dissolution aqueuse, il est probable que cette différence tient à la formation d'une combinaison particulière.

Pouvoir rotatoire dans l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique contenait 11gr,25 d'acide réel dans 100cc, j'ai formé une solution dont voici les éléments :

Proportion pondérable d'acide quinique.	ε	=	0,03071
Proportion d'acide chlorhydrique	e	=	0,96929
Densité de la solution à 12°	δ	=	1,096
Longueur du tube	l	=	500
Déviation de la teinte de passage	α_j	=	8,64
Pouvoir rotatoire pour 100mm	$[\alpha]_j$	=	49,94

Ce pouvoir est sensiblement le même que dans l'eau.

Quinates.

Quinate de chaux. — J'ai saturé par du carbonate de chaux une dissolution aqueuse d'acide quinique, la solution neutre filtrée, évaporée au bain marie, donne naissance à une masse gommeuse qui finit par se durcir ; en ajoutant une petite quantité d'eau distillée, ce quinate donne naissance à une masse cristalline. J'ai pu obtenir des cristaux nets et séparés.

La forme cristalline du quinate de chaux est représentée (fig. 6); elle appartient au système du prisme droit à base rectangle, elle offre l'apparence de lames hexagonales.

$$L : M = 90$$
$$h' : L = 128°18'$$
$$h' : M = 102°34'$$

Les angles des bases portent une seule facette de modification au lieu de deux, et la direction des lignes d'intersection de ces facettes et des pans montre que ce sont les quatre faces d'un tétraèdre irrégulier. La forme cristalline du quinate de chaux est donc hémiédrique.

L'expérience suivante donne la mesure du pouvoir rotatoire :

Proportion pondérable de quinate de chaux	ε =	0,0525
Proportion d'eau	e =	0,9476
Densité à 13°,5	δ =	1,018
Longueur du tube.	l =	500mm
Déviation de la teinte de passage.	α_j =	9,12
Pouvoir rotatoire pour 100mm.	$[\alpha]_j$ =	35,19

La proportion d'acide quinique qui entre dans ce quinate donnerait en dissolution, dans la même quantité d'eau, une déviation moindre que celle obtenue pour le quinate.

Quinate de baryte. Je n'ai pu préparer le quinate de baryte en cristaux distincts; j'ai obtenu une masse cristalline dont j'ai composé la solution suivante :

Proportion de quinate de baryte	ε =	0,04103
Proportion d'eau.	e =	0,95897
Densité à 15°,3.	δ =	1,0203
Longueur du tube	l =	500
Déviation de la teinte de passage	α_j =	6
Pouvoir rotatoire.	$[\alpha]_j$ =	29°,11

Quinate de quinine. La quinine jouissant de la propriété de dévier aussi à gauche le plan de polarisation, le quinate de quinine devenait intéressant à étudier. Malheureusement ce sel cristallise mal, au sein d'une liqueur gommeuse, dont il est impossible de le séparer entièrement. J'ai saturé à chaud une solution aqueuse d'acide quinique par la quinine, puis j'ai évaporé au bain marie la liqueur filtrée. La masse cristalline obtenue, desséchée sous la presse entre des doubles de papier, a été dissoute dans l'alcool et a donné les résultats suivants :

Proportion pondérable.	ε =	0,03897
Proportion d'alcool.	e =	0,96103
Densité 21°.	δ =	0,858

Longueur du tube.	l	=	500
Déviation de la teinte de passage .	α_j	=	12
Pouvoir moléculaire.	$[\alpha]_j$	=	71,18

Quinate de cinchonine. Ce sel présente dans sa préparation exactement les mêmes difficultés que le précédent. J'ai également neutralisé à chaud une solution aqueuse d'acide quinique par la cinchonine et abandonné la liqueur à une évaporation lente. Les cristaux ont été comprimés entre des doubles de papier pour les purifier du liquide siropeux qui les récouvre.

On vient de voir que dans le quinate de quinine, l'effet de l'action rotatoire de l'alcaloïde se joignait à celui de l'acide pour donner une déviation plus forte dans le même sens. La même chose arrive pour le quinate de cinchonine. Seulement la cinchonine déviant à droite, d'une quantité considérable, annule d'abord l'action de l'acide et détermine contre le sens de la déviation du quinate de cinchonine qui dévie aussi à droite.

Voici les données d'une expérience :

Proportion de quinate	ε	=	0,0424
Proportion d'alcool.	e	=	0,9576
Densité à 22°.	δ	=	0,8551
Longueur du tube.	l	=	500
Déviation de la teinte de passage .	α_j	=	18,52
Pouvoir moléculaire	$[\alpha]_j$	=	126,52

L'expérience suivante donne le pouvoir rotatoire de la cinchonine :

Proportion de cinchonine.	ε	=	0,0109
Proportion d'alcool	e	=	0,9091
Densité à 20°	δ	=	0,8552
Longueur du tube.	l	=	500
Déviat de la teinte de passage . . .	α_j	=	7,2?
Pouvoir rotatoire	$[\alpha]_j$	=	193,57

Huile de ricin.

On n'a pas jusqu'à présent trouvé de substances grasses, jouissant de la faculté rotatoire. J'ai observé que l'huile de ricin déviait le plan de polarisation des rayons lumineux à droite.

J'ai été conduit à examiner l'action de cette huile sur la lumière polarisée, en remarquant que plusieurs résines, celle de Jalap, par exemple, en dissolution dans l'alcool, déviait le plan de polarisation. Or, des chimistes pensent que c'est à la présence d'une substance résineuse que l'huile de ricin doit ses propriétés médicinales ; il n'était donc pas sans intérêt de vérifier, si cette huile possédait la propriété rotatoire. Cette action, si elle était constatée, devait nécessairement guider dans les recherches à faire sur de l'huile de ricin, dont la composition chimique est encore mal connue.

J'ai opéré sur sept espèces d'huile de ricin, une venant d'Allemagne, trois d'Alsace, une de Nîmes, une de Calcutta et enfin une dernière que j'avais préparée. Les déviations observées ont été sensiblement les mêmes. La déviation varie avec la température ; elle augmente quand la température baisse ; ainsi une huile qui, sous une épaisseur de 220^{mm}, déviait de 8,4 à la température de $48^{o},5$, donnait une déviation de 10,6 à la température de $15^{o},6$.

Le pouvoir rotatoire de cette huile déterminé à 20° donne

$$[\alpha]_j = \frac{9,56}{2,2\ 0,9655} = 5,02$$

J'ai constaté que la glycérine qu'on retire de l'huile ne possède pas le pouvoir rotatoire.

En résumé, voici quels sont les faits nouveaux consignés dans le travail que je soumets aujourd'hui au jugement de la faculté :

1° Découverte et étude de la propriété rotatoire dans l'acide quinique et les combinaisons salines auxquelles il donne naissance.

2° Formes cristallines de l'acide quinique et du quinate de chaux. — Exemples nouveaux à l'appui de la corrélation qui existe entre l'hémiédrie cristalline et le phénomène de la polarisation rotatoire moléculaire.

3° Étude du pouvoir rotatoire de l'huile de camphre. — Exemple nouveau d'une substance qui ne disperse pas, et d'une manière fort sensible, les plans de polarisation, comme le quartz, et la généralité des combinaisons douées du pouvoir rotatoire.

4° Étude détaillée de l'acide camphorique hydraté.

5° Forme cristalline de l'acide camphorique hydraté. — Forme hémiédrique.

6° Recherche et constatation de la propriété rotatoire dans l'acide camphorique anhydre, l'acide camphovinique, l'éther camphorique, l'acide camphoramique.

7° Forme cristalline de l'acide camphorique anhydre.

8° Découverte de la propriété rotatoire dans l'huile de ricin, seule matière grasse où l'on ait jusqu'ici constaté l'existence de ce phénomène.



THÈSE DE PHYSIQUE.

Questions relatives à la polarisation rotatoire.

1° Les propriétés rotatoires du quartz régulièrement cristallisé dépendent du mode de superposition des lames cristallines qui composent les aiguilles.

Discussion de cette hypothèse.

2° Les propriétés rotatoires de toutes les substances actives autres que le quartz dépendent de l'arrangement des atomes dans la molécule chimique.

Discussion de cette hypothèse.

3° Expériences tentées dans le but de résoudre une difficulté sérieuse que l'on rencontre dans la discussion de ces deux propositions importantes.

4° Comparaison de l'appareil de polarisation de M. Biot et de l'appareil à compensateur de M. Soleil, pour la mesure des pouvoirs rotatoires des corps.

Discussion des avantages et des inconvénients offerts par ces deux appareils.

L'appareil de M. Biot, d'une extrême simplicité, n'introduit rien d'étranger au phénomène que l'on veut observer, partant il n'offre guère de chances d'erreur provenant d'une mauvaise construction,

L'appareil à compensateur au contraire, pour donner des résultats exacts, exige une habileté spéciale de la part de l'artiste qui le confectionne, et surtout dans la construction de la pièce la plus importante, le compensateur et sa division; d'autre part, cette dernière pièce de l'appareil exige des lames de quartz d'une grande dimension, fort difficiles à rencontrer, sans accidents de cristallisation, sans plages irrégulières capables d'introduire de graves causes d'erreur.

L'appareil de M. Biot peut servir pour toutes les substances, quel que soit leur mode de dispersion du plan de polarisation; au contraire, l'emploi de l'appareil de M. Soleil exige que les substances soumises à l'observation suivent très-sensiblement la loi de déviation du plan de polarisation offerte par le quartz : par exemple, on ne peut l'employer pour les acides tartrique et malique, pour la solution alcoolique d'huile de camphre, l'observation, d'ailleurs, ne peut être relative qu'à la teinte de passage et non à une lumière simple telle que les rayons rouges. Je vais montrer à quelle cause d'erreur on serait conduit, si l'on déterminait le pouvoir rotatoire d'une des substances que je viens de citer, à l'aide de l'appareil à compensateur, en établissant aussi rigoureusement que possible l'identité de teinte des deux demi disques.

Je rappellerai que la solution alcoolique d'huile de camphre citée précédemment a donné une différence de 10° pour les déviations correspondantes observées dans les deux appareils. J'ai soumis à l'examen de ces deux instruments, dans un tube de 500^{mm} et dans les mêmes circonstances de température, une solution contenant $42^{gr}246$ d'acide tartrique cristallisé et $142^{gr}883$ d'eau, la déviation correspondant à la teinte de passage à été pour l'appareil de M. Biot de 15,°3 . Celle donnée par l'appareil de M. Soleil, pour l'établissement le plus parfait de l'égalité des teintes des deux demi disques, de 18°,2. Je n'ai pas besoin de dire que la position du zéro avait été bien établi pour chaque appareil. Une autre solution formée de volumes égaux de solution précédente et d'eau a présenté pour les deux déviations une différence de 3°,3.

On a beaucoup discuté sur les causes d'erreur que peut entraîner la reconnaissance de cette teinte unique désignée par M. Biot sous le nom de teinte de passage; je pense que toutes les personnes qui ont eu occasion de manier souvent l'appareil, jugeront exagérées les craintes que l'on peut avoir à cet égard, surtout quand on a affaire à des liquides limpides et incolores. Cependant s'il y avait une différence d'appréciation entre deux observateurs, on pourrait y remédier: il conviendrait qu'ils se soient exercés sur des mêmes échantillons de liquides actifs, alors, en les composant, on pourrait rapporter les résultats les uns aux autres.

On a parlé aussi de la difficulté de déterminer exactement la position du zéro dans l'appareil de M. Biot: certainement la double plaque permet une sensibilité et une rigueur bien plus grande pour déterminer le zéro de l'appareil de M. Soleil; mais il faut dire qu'il est facile de déplacer le zéro dans l'appareil à compensateur, en portant l'œil soit à droite soit à gauche de l'axe de l'appareil, d'autre part, lorsqu'on observe avec des tubes d'une longueur de 500^{mm} environ, sans diaphragme dans leur intérieur, il se produit des réflexions qui déplacent le zéro d'une manière très-sensible.

L'appareil à compensateur offre des avantages réels, on peut opérer en tout temps avec toute lumière, et à cause du reproducteur de la teinte sensible qui y est joint, on peut opérer sur des liquides colorés. Cet appareil convient surtout quand il s'agit de constater qu'une substance dévie. Je citerai à ce propos une expérience décisive, rapportée par M. Biot lui même. Lorsque M. Pasteur eût dédoublé l'acide racémique en deux acides tartriques, l'un droit, l'autre gauche, il n'avait pu opérer, dans la première expérience qu'il fit à ce sujet, que sur de très-petites quantités de matière. La déviation des deux acides droit et gauche était à peine appréciable quoique parfaitement distincte à la double plaque. Il fût impossible à M. Biot, à qui M. Pasteur avait remis les deux liquides à rotations contraires et en ne faisant usage que de l'appareil simple, de constater qu'ils jouissaient en effet de la

propriété optique rotatoire; au contraire la déviation et le sens étaient distincts quand on employait la double plaque.

Cependant il faut noter que la mesure rigoureuse de petites déviations est très difficile même dans l'appareil à compensateur, malgré la supériorité incontestable de cet appareil pour découvrir l'existence de la propriété rotatoire.

Quand on opère avec des corps qui dévient d'une manière sensible, suivant la même loi que le quartz, les résultats fournis par les deux appareils sont les mêmes et les différences tombent dans les limites des erreurs d'observation.



Fig 1.

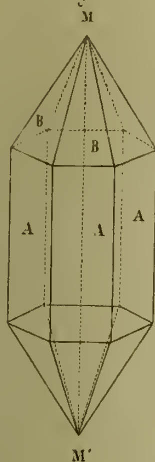
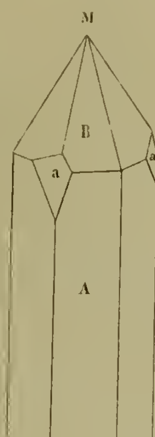


Fig. 2



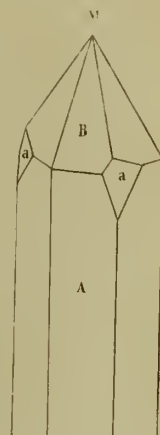


Fig. 3.

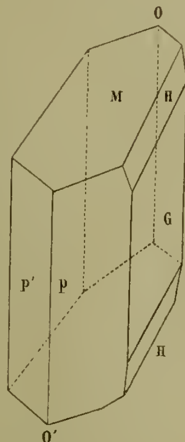


Fig. 3. (bis).

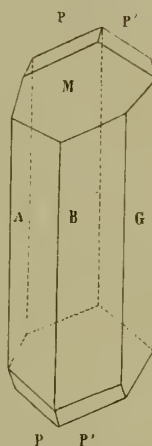


Fig. 4.

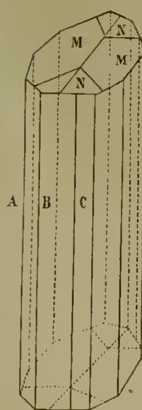


Fig. 5.

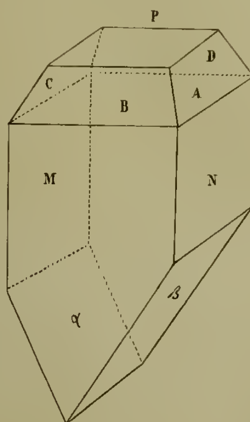


Fig. 6.

